

УДК 543.5

SCIEX ELAN 250: ОСОБЕННОСТИ, ПРОБЛЕМЫ И ИХ РЕШЕНИЕ

В.Т.Суриков

*Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91
surikov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 6 мая 2004 г.

В предлагаемом обзоре, посвященном 20-летию создания в 1983 г. первого коммерческого квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной аргонной плазмой, рассмотрены основные особенности этого прибора, проблемы его эксплуатации и их решение, полученные с его помощью оригинальные технические и методические новшества, расширяющие возможности прибора и вошедшие в основы, а также историю нового аналитического метода.

Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: спектральные методы элементного и изотопного анализа, аналитическое приборостроение.

Автор 110 научных публикаций и 4 изобретений.

Введение

Завоевавшие наибольшую популярность квадрупольные масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) различных моделей и производителей сосредоточены в аналитических лабораториях преимущественно США, Канады, Японии и развитых стран Европы. Высокая стоимость таких приборов сдерживает их распространение в другие страны и лаборатории с ограниченным бюджетом. Для квалифицированных специалистов возможны два испытанных (но не простых) выхода из этого затруднения.

Во-первых, приобретение бывших в употреблении приборов по сниженным ценам с последующей модернизацией. Во-вторых, самостоятельное изготовление аналогичных спектрометров на базе собственных ресурсов и рыночных комплектующих частей. В обоих случаях необходима руководящая или справочная литературная и патентная информация о направлении и способах развития спектрометров и их комплектующих, облегчающая принятие решений, защищающая от ошибок и излишних затрат.

Такие сведения имеются в зарубежной литературе (тысячи статей и около 150 патентов), но они разрознены и не систематизированы. Было естественно начать такую систематизацию с первого коммерческого масс-спектрометра SCIEX ELAN 250, выпущенного на рынок в 1983 г.

Квадрупольный масс-спектрометр с высокока-

стотной индуктивно связанной плазмой марки SCIEX ELAN был запущен в серийное производство канадской фирмой SCIEX (подразделение MDS Health Group Ltd.) в 1983 г. Широкую известность он получил после демонстрации на 34-й международной Питтсбургской конференции и выставке по аналитической химии и прикладной спектроскопии, состоявшейся в марте 1983 г. в США, как ставший доступным принципиально новый прибор для быстрого и высокочувствительного группового элементного и изотопного анализа [1-7]. История его создания подробно отражена в обзоре [8]. После Питтсбургской презентации началось распространение и применение прибора для прикладного анализа и исследования разнообразных объектов и процессов. В 1984 г. производители прибора добавили к названию его торговой марки индекс 250 [9].

Позже спектрометр претерпел множество усовершенствований, сконцентрированных в восьми последующих моделях, выпущенных на рынок с индексами 500 (1987 г.), 5000 (1990 г.), 6000 (1994 г.), 6100 (1999 г.), 6100 DRC, или просто DRC (1999 г.), DRC^{Plus} (2001 г.), DRC II, DRC-e и 9000 (2001-2002 г.). Истоки этой эволюции скрыты в недостатках обсуждаемого прибора и растущих требованиях рынка.

Особенности SCIEX ELAN 250, его недостатки и связанные с этим проблемы, некоторые способы модернизации спектрометра и расширения его возможностей рассмотрены в настоящем обзоре, предназначенном не только для вышеуказанной цели, но и для отражения истории метода, лучшего понимания его тонкостей. Ограниченные рамки обзора не позволили включить в него многочисленные сведения о применении этого прибора для анализа конкретных объектов.

Особенности устройства SCIEX ELAN 250

ELAN 250 (для краткости здесь и далее аббревиатура фирмы в его названии опущена) – это спектрометр с горизонтальным ионным трактом и соосным расположением горелки с индуктором, двухконусного плазмо-вакуумного интерфейса (с собственным внутренним разрежением), ионной оптики и квадруполя. Разрежение ~ 100 - 130 Па между конусами (сэмплером и скиммером) интерфейса, поддерживаемое форвакуумным насосом, давало возможность применения увеличенных плазмоотбирающих апертур (осевое отверстие в сэмплере и скиммере), менее подверженных загрязнению отходами плазмы и обеспечивающих более представительный и эффективный отбор ионов [4-14]. Именно такой интер-

фейс (впервые разработанный и примененный для ICP-MS в SCIEX) оказался пригодным для продолжительной рутинной работы и тем самым позволил начать серийное производство обсуждаемого спектрометра.

ELAN 250 отличался от тогда единственного конкурирующего прибора (VG PlasmaQuad) симметричной системой питания индуктора с заземленным центральным витком [5-13], двухстадийной вакуумной системой и типом главного вакуумного насоса, конструкцией и режимом работы ионной оптики. Одновременное откачивание вакуумных зон ионной оптики и квадруполя с детектором до $1 \cdot 10^{-2}$ – $2,7 \cdot 10^{-4}$ Па обеспечивал разработанный в SCIEX мощный высокопроизводительный ($\sim 10^5$ л/с) криогенный гелиевый циркуляционный насос, заменяющий два маслянных диффузионных насоса у конкурента [4,5,15-19]. Поэтому ионная оптика ELAN 250 работала в вакууме ниже обычного на 2 порядка и при значительно более низкой температуре, т.к. была расположена внутри криогенной ячейки.

В первых экземплярах спектрометров ионная оптика состояла из следующих, последовательно расположенных после скиммера элементов: диска из металлической проволоочной сетки, входного ВЧ мини-квадруполя и «коробки» Бесселя с находящимся в ее центре светонепроницаемым диском диаметром ~ 10 мм (линза «фотон-стоп»), предназначенным для защиты детектора от мешающего светового излучения [20, 21]. В качестве другого (не реализованного) средства защиты детектора от света плазмы рассматривали вариант размещения вслед за главным квадруполем изогнутого выходного квадруполя, отклоняющего ионы,двигающиеся к детектору, на 90° от исходного направления [6]. Расположенный за скиммером сетчатый диск (ring lens, mesh lens) имел потенциал смещения -20 В. Этот диск предотвращал проникновение электронов и отрицательных ионов из скиммера внутрь ионной оптики и тем самым исключал возникновение там нежелательных разрядов [21]. Сетчатый диск имел существенный недостаток: он уменьшал спектральную чувствительность ELAN 250 к легким элементам [22]. «Коробка» Бесселя состояла из цилиндра с двумя изолированными от него торцами, снабженными осевыми отверстиями для прохода ионов. Цилиндр и находящийся в его центре диск «фотон-стоп» имели металлическую связь и одинаковый потенциал смещения $+5$ В. Потенциалы смещения на входном квадруполе и торцах «коробки» Бесселя составляли в последовательном порядке -5 , -30 , -10 В. Главный квад-

руполь спектрометра на входе и выходе имел дополнительные отдельные короткие высокочастотные квадруполь, устраняющие концевую дефокусировку ионов.

Симметричное питание индуктора от генератора (27,12 МГц) сначала обеспечивали наложением заземляющей шины на середину индуктора. Позже применили более совершенное решение: стали заземлять середину цепи конденсаторов, подключенных параллельно индуктору для согласования импеданса плазмы. Оба варианта (прямой и косвенный) обеспечивали снижение амплитудного высокочастотного потенциала плазмы с 200 до 13 В за счет взаимоуничтожения равных по амплитуде, но противоположных по фазе потенциалов, действующих на разных половинах индуктора. В итоге получили значительно ослабление вторичного разряда между плазмой и сэмплером, что увеличило срок его службы, уменьшило величину и ширину спектра кинетической энергии ионов, повысило спектральное разрешение прибора [8, 10-12].

Важным отличием ELAN 250 была возможность регистрации отрицательных ионов, реализуемая путем изменения полярности и величины потенциалов линз ионной оптики, отклоняющей системы и детектора с надлежащей оптимизацией инструментальных параметров [15, 18, 23-28].

Основные эксплуатационные проблемы

Уже первоначальная эксплуатация ELAN 250 обнаружила ряд проблем, связанных с конструктивными недоработками прибора, особенностями метода анализа и анализируемых объектов. В их числе дрейф и нестабильность измерений, приводящие чаще всего к ухудшению чувствительности и точности анализа [4-6, 20-22, 29-72], матричные несектральные влияния [5, 17, 18, 20, 22, 25, 30-32, 36, 37, 40-42, 45, 49-52, 60-68, 73-84], спектральные наложения [10, 16, 22, 29, 31, 32, 35, 37, 41, 45, 51, 52, 63, 64, 70, 76, 85-108] и эффект дискриминации масс [22, 31, 34-36, 40, 60, 65, 66, 82, 109, 110].

Наиболее болезненной проблемой, особенно для пользователей первых ELAN 250, был повышенный дрейф. Значительные дрейфы калибровочных графиков и матричное влияние наблюдали, например, при определении примесей в уране при его концентрациях ~100 мг/л [20]. При анализе человеческих выделений дрейф интенсивности приводил к ослаблению сигнала ионов ^{67}Zn на 20 % за 50 мин, а ^{57}Fe и ^{58}Fe более, чем в 2 раза за 1,5 часа работы [29]. Интенсивность ^7Li при его определении в крови и моче падала за 5 ча-

сов на 30 % [30]. Дрейф мог иметь одинаковую или противоположную направленность для разных элементов (например, -30 или +50 % за 1 час работы), с непредсказуемым поведением в разные дни и часы [31].

Относительно быстро были выявлены три главных причины дрейфа:

1 - нестабильность заданной позиции инструментальной шкалы диапазона масс и разрешения квадруполь из-за неустойчивой работы его блока питания [4, 6];

2 - ухудшение пропускания ионной оптики вследствие изменения потенциалов ионных линз из-за накопления на них вещественных неэлектропроводящих отходов плазменной струи (эффект памяти ионной оптики) [5, 6, 21, 32, 33, 36, 40, 83, 111];

3 - уменьшение пропускания интерфейса из-за сокращения диаметра отверстий конусов накапливающимися осадками (эффект памяти интерфейса) [4-6, 22, 31-33, 36, 38-54, 73, 81, 111-115].

К другим возможным причинам неудовлетворительных измерений следует отнести:

4 - нестабильную работу устройств введения образцов [5, 40, 50, 54, 55, 57, 83, 109, 114, 115], в частности, из-за отложения солей в жидкостных распылителях [50, 54, 55], налетов в горелке [40, 114, 115];

5 - изменение размера и формы конусов и отверстий интерфейса из-за износа [16, 22, 32, 45, 49, 54, 116];

6 - повышенный эффект памяти для некоторых химических элементов или их соединений: Li [5, 30], В [38, 53], Se [56-57, 113], Co, Y, Nb [53], Ag [36], I [38, 54], Os [53, 116], Hg [36, 38, 53, 54, 111, 117], U [41].

Устранение дрейфа

Стабилизацию калиброванного положения массового диапазона (с отклонением до 0,1 а.е.м. за месяцы) сравнительно легко обеспечили термостатированием блока питания квадруполь [6].

Труднее было справиться со второй причиной. Для уменьшения чувствительности ионной оптики к вредному влиянию неэлектропроводящих веществ, осаждающихся на линзах из плазмы, пришлось существенно изменить ее устройство. На выходе из скиммера вместо сетчатого диска установили дополнительный заземленный свтонепроницаемый металлический диск диаметром ~5 мм (линза «мини-фотон-стоп»), заслоняющий вход в коробку Бесселя и тем самым существенно уменьшающий перенос осадков на главную линзу «фотон-стоп». Нагрев линзы «мини-фотон-стоп» близко расположенной плазмой обес-

печивал некоторое самоочищение его поверхности от накапливающихся осадков. Переноса продуктов этого самоочищения на главный диск «фотон-стоп» не было замечено. Потенциал смещения этого диска изменили (до -14 В) и сделали независимым от окружающего цилиндра «коробки» Бесселя с помощью электроизоляции. Это обеспечило увеличение интенсивности ионов в 2-40 раз. Неэффективный (из-за сильной подверженности влиянию плазменного конденсата) входной высокочастотный мини-квадруполь, расположенный между скиммером и «коробкой» Бесселя, заменили стандартной трехцилиндровой линзой Эйнцеля, обеспечившей усиление ионной интенсивности в 2-3 раза. Входной и выходной цилиндры этой линзы имели одинаковый потенциал смещения -15 В вследствие их электрического соединения. Потенциал изолированного от них промежуточного цилиндра достигал -130 В. Несмотря на некоторое ослабление ионного тока диском «мини-фотон-стоп», измеряемая интенсивность ионов существенно выросла. В итоге, зависимость измеряемых сигналов от изменения потенциалов на ионных линзах вследствие их покрытия осадками, значительно ослабла, стала более предсказуемой и менее связанной с особенностями определяемых химических элементов. Эти меры не только существенно улучшили стабильность измеряемых сигналов (дрейф уменьшился до 1-4 % за час [4]), но также увеличили чувствительность спектрометра до 10^6 (имп/с)/(мг/л) и понизили фон до менее 10 имп/с.

Рассмотренную модернизацию ионной оптики осуществили в 1986 г. специалисты MDS Health Group Ltd, получившие соответствующий патент в 1988 г. [6,21]. В связи с этим, начиная с 1986 г., SCIEX производила установку улучшенной ионной оптики на новых и ранее проданных ELAN 250 [6, 24-26, 34-37, 39, 40, 48-53, 55, 61-65, 68-71, 73, 78, 80, 81, 96, 98, 104-106, 108, 110, 116, 118-128].

Остальные проблемы решали оптимизацией влияющих параметров [16,35,119,129] источника ионов, ионной оптики, интерфейса и систем ввода образцов, упрощением состава растворов и т.д.

Подходы к совершенствованию ионной оптики

Исследование параметров, влияющих на оптимизацию аналитического отклика ELAN 250, показало, что кроме мощности плазмы, расхода транспортирующего аргона и глубины плазмоотбора важную роль играли параметры ионной оптики [16, 34-36, 118, 119, 129]. В старой ион-

ной оптике определяющее влияние имел потенциал линзы В (диск «фотон-стоп» в «коробке» Бесселя) [34-36]. В новой ионной оптике влияние на интенсивность спектра оказывали потенциалы всех ее линз. В частности, был замечен общий недостаток «коробки» Бесселя: необходимость изменения потенциалов внутреннего диска и цилиндра для получения максимального сигнала разных элементов (эффект дискриминации масс). Поэтому разные аналитические задачи требовали индивидуальной оптимизации линз. К сожалению, эмпирическая оптимизация при большом количестве линз несовершенна, т.к. не гарантирует получения наилучшего результата и затратна по расходу времени, аргона и труда. Для облегчения этой процедуры была предложена компьютерная программа симплексной оптимизации потенциалов линз ионной оптики [125].

Траектории ионов в новой оптике в зависимости от потенциалов на линзах, кинетической энергии и массы ионов, а также роль отдельных линз исследованы с помощью специальной компьютерной программы MacSimion (Montech Pty Ltd., Австралия). Результаты этого моделирования, сопоставленные с экспериментальными данными, улучшили понимание работы компонентов ионной оптики, позволили объяснить и оценить эмпирический выбор их электропитания [118].

Подверженность траекторий ионов-аналитов на участке их входа в ионную оптику ELAN 250 матричному влиянию изучали моделированием с помощью специальной программы, разработанной в SCIEX. В результате был сделан вывод, что главную роль в неспектральном матричном влиянии играл пространственный заряд, локализованный внутри полости скиммера. Этот заряд оказывал отталкивающее действие на ионы-аналиты, выходящие из скиммера, тем самым значительно расширяя (дефокусируя) поток ионов, входящий в линзу Эйнцеля и «коробку» Бесселя, уменьшая эффективность использования ионов аналитов. Тяжелые элементы в качестве матриц оказывали наиболее вредное влияние, а в качестве аналитов были подвержены ему в наименьшей степени. Ситуация с легкими элементами была противоположной (разновидность эффекта дискриминации масс). Для уменьшения мешающей роли пространственного заряда предлагали изменение конструкции ионной оптики, не нашедшее применения из-за ухудшения стабильности работы прибора [82].

Подробнее эта тема освещена в [84], где на основании результатов моделирования работы аналогичной ионной оптики с помощью усовер-

шенствованной программы рассмотрены варианты более эффективного преодоления пространственного зарядового барьера путем электростатического ускорения ионов-аналитов за скиммером или предварительного повышения их кинетической энергии при условии сохранения достаточной узости их индивидуальных энергетических спектров. Детальные результаты исследований неспектральных матричных влияний, выполненных на обсуждаемом приборе, изложены также в [40, 60, 74, 75, 78, 82].

Обнаружен совокупный положительный эффект от снижения потенциала плазмы при симметричном питании индуктора [10-12] и применения новой ионной оптики. Этот эффект проявлялся не только в сужении индивидуальных энергетических спектров разных ионов, но и в значительном ослаблении зависимости энергии ионов от расхода транспортирующего аргона и мощности плазмы [121]. Это давало возможность независимой оптимизации ионной оптики и указанных параметров плазмы, что упрощало подготовительную работу.

Перечисленные исследования привлекли внимание к несовершенству ионной оптики, однако кардинальное изменение ее конструкции произошло только в 1994 г. при выпуске ELAN 6000.¹

Попытки улучшения интерфейса

Сэмплер и скиммер первых ELAN 250 имели диаметры апертур 0,76-0,94 и 0,89 мм, соответственно [16, 33, 79, 119]. Позже диаметры изменили до 1,0-1,2 у сэмплера и 0,7-0,9 мм у скиммера [20, 27, 38-40, 46, 48, 51-55, 61-64, 66, 68, 70, 80-82, 98, 113, 116, 120-125, 127, 130-133]. Для изготовления конусов использовали преимущественно никель [16, 22, 27, 38, 40, 48, 49, 51-55, 61-64, 70, 79-81, 94, 98, 113, 116, 119, 122-125, 127, 131-133], в меньшей степени – медь [16, 38, 49, 51, 53-55, 92, 94, 98, 113, 119], платину [22, 94, 110, 134], нержавеющую сталь [92, 94] и латунь, покрытую никелем или хромом [123].

Первые никелевые сэмплеры с отверстием 0,94 мм были недолговечны: срок службы при работе по 12 час в день составлял не более 2 месяцев [16]. Поэтому приходилось их заменять самодельными. Среди опробованных конструкций интересен простой сэмплер, штампованный из платинового листа толщиной 0,56 мм, с неострым (закругленным) концом конуса. Поверхность конуса (высота 5 мм, диаметр 10 мм, апертура 1,1 мм) термоупрочняли оксидом тория. Этот

сэмплер работал более года с высокосолевыми растворами при повышенной (1,6 кВт) мощности плазмы без заметного износа [45].

О преждевременном (через несколько недель эксплуатации) износе остроугольного конца никелевого скиммера с постепенным расширением его апертуры из-за накопления отложений, сопутствующей коррозии и механической очистке сообщено в [49]. Для улучшения ситуации предложено делать острие скиммера затупленным, с толщиной краев отверстия 0,075 мм, что существенно увеличивало срок его службы.

В работе [92] исследовано влияние величины диаметра отверстий медного сэмплера (0,51-0,94 мм) и скиммера из нержавеющей стали (0,76-1,0 мм) на аналитический отклик некоторых металлов и их оксидов при различных расходах транспортирующего аргона. Было установлено, что увеличение отверстий сэмплера и скиммера повышало интенсивность ионов металлов и ослабляло интенсивность их оксидных ионов, при этом роль размера отверстия сэмплера была более существенной. Оптимальная величина расхода аргона для всех аналитов была близкой и мало зависящей от величины отверстий.

Стандартное фиксированное расстояние между остриями сэмплера и скиммера ELAN 250 было равно 6,1 мм. Обоснование выбора этой величины приведено в [94, 135]. В процессе плазмоотбора это расстояние обеспечивало небольшой прокол т.н. диска Маха (поперечная граница распространения звуковой ударной волны) острием скиммера и расположение его апертуры в зоне «тишины» за сэмплером, что, по мнению разработчиков, обеспечивало оптимальные условия для второй стадии плазмоотбора. Исследование последствий увеличения этого расстояния до 8,4 и 11,8 мм (осуществляемого размещением соответствующих шайб между сэмплером и скиммером) для Ag и Ag-N₂ (5%) плазм при различных расходах распыляющего газа дало следующие результаты [94]. В аргоновой плазме увеличение расстояния между остриями интерфейса вызывало:

- значительное уменьшение интенсивности Cu⁺, Mn⁺, Se⁺, CeO⁺, LaO⁺ и большинства Ag-содержащих фоновых ионов (кроме AgN⁺);
- некоторое ослабление депрессирующего матричного (Na или U, 1 г/л) влияния на ионы аналитов и AgO⁺;
- увеличение интенсивности матричного иона NaAr⁺ (указывающее на его образование в зоне между сэмплером и скиммером).

¹ Возможности современных программ для компьютерного моделирования работы ионно-оптических систем и их разработки продемонстрированы в [160].

Эти данные подтвердили правильность выбора межконусного расстояния 6,1 мм. Слабое влияние увеличения межконусного расстояния и различия свойств элементов на их матричный эффект позволило сделать вывод о его более значительном проявлении после скиммера: предположительно внутри ионной оптики. В Ar-N_2 плазме увеличение межконусного расстояния до 8,4 мм повышало интенсивность Cu^+ и большинства Ag -содержащих ионов (кроме AgN^+) с последующим ее понижением при 11,8 мм. Другой особенностью этой плазмы было значительное снижение эффективности образования оксидов La и Ce .

Противоположные результаты были получены при испытании самодельного платинового штампованного сэмплера с закругленным конусом [45]. В этом случае изменение межконусного расстояния с кратностью 0,5–1–2 от исходного не вызывало существенного изменения чувствительности и уровня оксидных ионов.

В 1986 г. был испытан новый способ дополнительного уменьшения остаточного вторичного разряда между плазмой и интерфейсом, продлевающий жизнь сэмплерам и скиммерам, пригодный не только для симметричной (ELAN 250), но и для асимметричной схем питания индуктора. Суть способа заключалась в организации питания незаземленных, специально электроизолированных от корпуса прибора сэмплера и скиммера (в асимметричной схеме), или только скиммера (в симметричной схеме) напряжением смещения с частотой генератора плазмы. Надлежащий подбор регулируемых фазы и амплитуды этого напряжения обеспечивал минимизацию паразитных разрядов между плазмой, сэмплером и скиммером, между скиммером и входными элементами ионной оптики, существенно увеличивал интенсивность масс-спектра и уменьшал инструментальный фон. При этом величина оптимальных параметров напряжения смещения зависела от диаметра апертуры сэмплера. Источником этого напряжения мог быть собственный генератор плазмы или его аналог, располагаемый снаружи спектрометра [6, 136].

Описано применение 30 % этиленгликоля вместо водопроводной воды для охлаждения интерфейса и индуктора до 12 °C с использованием ресурсов внутренней криогенной системы, жидкого аргона из сосуда Дьюара для питания плазменной горелки, распыляющего аргона для управления вакуумной задвижкой интерфейса [70].

Осадки в интерфейсе

Процесс твердофазного осаждения в отверсти-

ях интерфейса, дистанцированных друг от друга на 6,1 мм, в процессе отбора плазмы различного химического состава при пневматическом распылении растворов исследован в [46, 47]. При этом контролировали ход накопления осадков в отверстиях и соответствующие изменения их диаметров, уровня вакуума внутри интерфейса и спектральной интенсивности. Было установлено, что мешающее влияние изучаемого процесса проявлялось главным образом внутри апертуры сэмплера вследствие ее свойства улавливать значительное количество осадков, уменьшающих просвет и пропускную способность отверстия. Осаждение на скиммере происходило преимущественно на его вращательной стороне, делая его, как правило, менее чувствительным к рассматриваемому влиянию.

Наибольшую склонность к твердофазному осаждению из числа исследованных элементов проявили Al , Ca и Zr , наименьшую – Na и K . Этот процесс в начальной стадии распыления раствора, содержащего 1 г/л Ca , зависел в некоторой степени от величины наружного вершинного угла конуса сэмплера (97–180°). Угол 160° был наиболее оптимальным. При этом внутренний угол был 105°; отверстие сэмплера имело острые кромки и длину 0,05 мм. При повышении концентрации Ca или Zr до 4 г/л влияние наружного угла исчезало. Скорость осаждения падала при повышении мощности плазмы (0,8–1,5 кВт) и возрастала при увеличении расхода транспортирующего аргона (1–1,5 л/мин), но незначительно. Авторы объяснили это соответствующими изменениями дистанции между начальной излучающей зоной плазмы и сэмплером.

Показана низкая эффективность избавления от «созревшего» кальциевого осадка в сэмплере путем распыления в плазму деионизованной воды. С целью уменьшения инструментального дрейфа, связанного осаждением в интерфейсе, авторы обсудили возможность организации динамического псевдоравновесия между осаждением и удалением интерфейсных осадков без выключения плазмы, путем подбора надлежащего баланса времени распыления проблемных и промывных растворов. Роль адгезии и химических реакций на поверхности конусов интерфейса авторы не рассматривали.

О молекулярном составе и свойствах интерфейсных осадков от солевых растворов известно немного, кроме предположения об их оксидной форме [31, 40, 43, 48]. Соответствующих исследований тогда никто не проводил.

Применение различных газовых смесей

Добавление 5-20 % азота к аргону в периферийном канале горелки ELAN 250 значительно ослабляло интенсивность оксидов аналитов (например, LaO^+), а также фоновых компонентов ArO^+ , ArOH^+ , Ar_2^+ , ArCl^+ и ClO^+ . При этом интенсивность Zn^+ , Ge^+ , As^+ , Sr^+ , Y^+ , Zr^+ , Ru^+ , La^+ , а также N^+ , N_2^+ , NO^+ и ArN^+ возрастала, но неодинаково и только при 1,3–1,55-кратном увеличении расхода транспортирующего аргона. Последнее было необходимо для компенсации наблюдаемого уменьшения внешних размеров плазмы и ее соответствующего удаления от сэмплера. Увеличение глубины плазмоотбора (расстояние между выходным витком индуктора и сэмплером) в пределах 8-12 мм понижало спектральную интенсивность аналитов.

Эффект добавления во внешний поток аргона до 8 % воздуха был очень похожим. Напротив, эффект присутствия такого же количества кислорода во внешнем потоке аргона для перечисленных аналитов был практически незаметным, за исключением роста интенсивности оксидных ионов.

Добавление 20 % азота в распыляющий аргон несколько уменьшало стабильность плазмы и заставляло уменьшать расход этой смеси для достижения максимальной интенсивности Te^+ , Cs^+ , Ba^+ и La^+ . По сравнению с аргонной плазмой выигрыш интенсивности имел место только для трудноионизируемых элементов типа Te . При этом наблюдали исчезновение LaO^+ из спектра.

Увеличение интенсивности ионов аналитов в присутствии азота авторы объясняли наблюдаемым подавлением их оксидообразования и более эффективной ионизацией трудноионизируемых элементов (Zn , As , Te) вследствие повышения температуры плазмы, переноса заряда с NO^+ на аналиты и связывания имеющегося кислорода азотом.

Присутствие азота в аргоне иногда увеличивало фотонный фон, (возможно из-за возникновения тлеющего разряда в интерфейсе), от которого можно было избавиться увеличением расстояния между конусами интерфейса [93].

Небольшое (10-37 мл/мин) добавление ксенона в распыляющий аргон вызывало значительное уменьшение мешающих фоновых ионов N_2^+ , HN_2^+ , NO^+ , ArH^+ , ClO^+ , ArH^+ и ArO^+ , что существенно облегчало аналитическое применение ионов $^{28}\text{Si}^+$, $^{29}\text{Si}^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{41}\text{K}^+$, $^{51}\text{V}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{53}\text{Cr}^+$, $^{54}\text{Fe}^+$ и $^{56}\text{Fe}^+$ [98].

Добавление до 3 % водорода в распыляющий аргон при использовании криогенной десольвации увеличивало сигнал La^+ и уменьшало сиг-

нал LaO^+ . Без десольвации влияние водорода было противоположным [51].

Показана возможность уменьшения отношения интенсивностей UO^+/U^+ с 1 до 0,06 % (в случае применения криогенной десольвации) добавлением 0,1 % ацетилена в распыляющий аргон, но, как выяснилось, не за счет образования UC^+ . При этом происходило увеличение сигналов CO^+ , CO_2^+ и ArC^+ , свидетельствующее о разложении ацетилена: отношение LaO^+/La^+ оставалось неизменным. Осаждающийся на сэмплере ацетиленовый углерод удаляли кратковременным добавлением 1 % кислорода в центральный канал горелки [52].

При анализе органических растворителей этанол требовал непрерывного, а ацетон периодического добавления кислорода (1-5 %) в распыляющий аргон для предотвращения осаждения углерода на сэмплере. При этом кислород усиливал интенсивность ионов CO^+ , CO_2^+ , ArC^+ , ArO^+ , La^+ и U^+ , но не LaO^+ и UO^+ [53].

Однако добавление 2 л/мин кислорода в аргон для борьбы с осаждением сажи на конусах интерфейса при анализе органических растворителей может значительно сокращать срок службы сэмплера [32].

Характеристика горелок, попытки модернизации

ELAN 250 комплектовали удлиненной плазменной горелкой, разработанной в Эймской лаборатории Айовского университета (США) [16, 20, 26, 46, 48, 49, 51-53, 65-67, 70, 72, 78, 80, 96-98, 120, 122, 124, 128, 130-132]. Однако, часть пользователей этого прибора отдавали предпочтение обычным атомно-эмиссионным горелкам, которые были короче названной на 15-20 мм [16, 34-36, 38-40, 54, 55, 61, 62, 64, 68, 81, 89, 95, 113, 119, 120, 123]. Рекомендованная фирмой глубина плазмоотбора (расстояние между острием сэмплера и ближайшим витком индуктора) с удлиненной горелкой составляла 31 мм [16]. На практике это расстояние меняли в пределах 15-27 мм [26, 48, 49, 51-53, 65-67, 72, 80, 98, 120, 124, 128] для длинной и 10-21 мм для укороченной [34-36, 38, 54, 55, 61, 64, 68, 113, 120, 123] горелок. С короткой горелкой уменьшение глубины плазмоотбора с 29 до 17 мм увеличивало интенсивность Li , Na , Rb , Cs , V и Mn , но мало влияло на Zn и Cd [16]. Подобное исследование в интервале 5-25 мм показало близкие результаты [119]. Авторы установили, что оптимальная глубина плазмоотбора равна 15 мм. Ее уменьшение до 10 мм и менее могло давать выигрыш в интенсивности ряда

элементов, но уменьшало срок службы медного эмплера.

Успешные испытания прошла самодельная нестандартная (с четырьмя соосными выходными трубками) горелка, отличающаяся водяным охлаждением выходной части, обеспечивающим работу с мощностью плазмы 1,6 кВт, и укороченным инжектором, окруженным дополнительной, более длинной трубкой. Узкий зазор между ними служил для внешнего обдува инжектора дополнительным потоком аргона и регулирования скорости транспортирования аэрозоля независимо от расхода распыляющего газа [45].

Подобная, но без водяного охлаждения, горелка с двумя внутренними соосными инжекторами нашла применение для одновременного двухканального введения в плазму разнородных веществ: жидкостного аэрозоля (по зазору между этими инжекторами) и продуктов лазерной абляции (по центральному, укороченному на 1 см инжектору). Это давало возможность применения жидкостной концентрационной калибровки для анализа твердых образцов с применением лазера [130].

Горелка с увеличенным до 7 мм выходным отверстием инжектора, пропускающим в плазму сухие остатки растворов на подложках, использована в [104-106].

Полезным усовершенствованием явилась система трехкоординатного позиционирования горелки [39, 62].

Выбор мощности плазмы

В 1985 г. было замечено, что фоновый вклад ионов AgO^+ в интенсивность ионов Fe^+ при мощности плазмы 0,85 кВт заметно меньше ожидаемого [29, 91]. Режим, получивший название "холодной" плазмы, включающий пониженную до 0,75 кВт мощность генератора, увеличенные до 1,6 л/мин расход транспортирующего аргона и до 35 мм глубину плазмоотбора, был использован на ELAN 250 в 1987 г. [73, 108]. Такой режим обеспечил значительное ослабление спектральных аргоновых помех, давшее возможность определения изотопного отношения $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ в растворах, распыляемых ультразвуковым способом с осушением аэрозоля нагревом до 240 °С. Авторы [73] выразили сомнение в возможности достижения такого эффекта при использовании других схем питания индуктора, менее свободных от вторичного разряда между плазмой и эмплером, препятствующего ослаблению мешающего влияния аргона. Обратили внимание и на недостатки охлажденной плазмы: искривление градуировоч-

ной зависимости калия по мере роста его концентрации из-за самодепрессии и значительный матричный эффект натрия.

Показано, что увеличение мощности плазмы до 1,7 кВт ослабляло интенсивность мешающих металлооксидных ионов РЗЭ и Th, очевидно из-за уменьшения вероятности их образования [45].

О возможной нестабильности плазмы при мощностях менее 0,8 и более 1,5 кВт указано в [111].

Однако наибольшее применение нашел диапазон мощности 1,0-1,3 кВт как наиболее оптимальный.

Распылитель прямого введения жидкостей

Успешные испытания распылителя прямого введения жидкостей (DIN) в плазму ELAN 250 состоялись в 1990 г. Распылитель состоял из двух концентрических трубок. Выходная часть внешней трубки (длиной 15 мм, внутренним диаметром 0,25 мм) была выполнена из нержавеющей стали. Внутри этой трубки располагали с зазором жидкостной кварцевый капилляр. Распылитель устанавливали внутри инжектора плазменной горелки так, что его конец немного выступал наружу. Выходной конец жидкостного капилляра тоже немного выступал из стальной трубки. Из-за узости газового зазора и просвета жидкостного капилляра газ и анализируемую жидкость подавали к распылителю с повышенным давлением. Отсутствие в этом случае распылительной камеры обеспечивало полное использование образцов и отсутствие эффекта химической памяти. Например, время промывания системы после анализа ртути сократилось с 10 мин до 15 с. При сочетании с хроматографическими системами распылитель исключал уширение регистрируемых пиков, что повышало наблюдаемое разрешение специфических форм элементов.

Однако этот распылитель стоит существенно дороже обычных пневматических, не пригоден для распыления высокосолевых растворов, нуждается в газовойтесняющем насосе с проточно-инжекционной системой для введения жидкостей и повышенном давлении аргона [38, 54, 55, 113].

Осушение аэрозоля

Высокая эффективность ослабления жидкостной нагрузки на плазму ELAN 250 с помощью осушения аэрозоля ультразвукового распылителя U-5000 (Cetac Technologies) при анализе неорганических и органических жидкостей показана в [51-53]. Проточная осушительная система состояла из последовательной цепи нагревателя (140 °С), первого (0 °С) и второго (-80 °С) кон-

денсаторов и криогенного устройства Cryocool CC-100II (Neslab). Последнее представляло собой горизонтальный 3-витковый змеевик, каждый виток которого был наполовину холодным ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), наполовину – горячим ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это достигалось размещением нижней части змеевика в ванне с абсолютным этанолом и электронагревом верхней части. Проходя через всю систему, аэрозоль многократно подвергался нагреву и охлаждению, поэтому присутствующие в нем растворители поочередно испарялись и конденсировались, постепенно и почти полностью исчезая из попадающих в плазму частиц. В результате при анализе водных и солянокислых растворов наблюдали значительное понижение спектральной интенсивности матричных оксидов и хлоридов (CaO^+ , MoO^+ , LaO^+ , ArO^+ , ClO^+ и ArCl^+). Данная система повышала аналитическую эффективность прибора, но требовала некоторого увеличения расхода транспортирующего аргона (до 1.8 л/мин), времени для своей промывки и оказалась неэффективной для избавления аэрозоля от серной кислоты [52].

Немного позже эта система была использована для освобождения аэрозоля от легколетучих органических растворителей при анализе высокочистых метанола, этанола, ацетона или ацетонитрила, используемых в полупроводниковой промышленности. Необходимость десольватации аэрозоля в этом случае была вызвана невозможностью прямого анализа органических жидкостей из-за закупоривания отверстия сэмплера углеродной массой и погасания плазмы. Основную часть переносимой органики, выходящей из ультразвукового распылителя, сразу отделяли ее конденсацией в дренируемой трубчатой петле, охлаждаемой “сухим льдом” ($-77\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее аэрозоль поступал в вышеописанный 2-температурный змеевик, горячая сторона которого в этом случае имела температуру $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, и двигался через него, многократно подвергаясь нагреву и охлаждению. Повторяющийся при этом нагрев потока сводил к минимуму обратную конденсацию летучих органических паров на частицах аэрозоля в холодных участках змеевика. Из перечисленных растворителей этанол и в меньшей степени ацетон все-таки немного проникали в плазму и оставляли на сэмплере углеродный налет, увеличивающий дрейф аналитических сигналов. Во избежание этого к транспортирующему аргону непрерывно в случае этанола или периодически (например, по 30 сек в каждые 2 часа работы в случае ацетона) добавляли немного кислорода (1-5%) через Т-образную вставку, за-

репленную на входе в горелку. Обращали внимание на необходимость соблюдения мер противопожарной безопасности при анализе органических растворителей, а также на эффект химической памяти Nb, Y и Co в случае их нахождения в органических растворителях в форме летучих органометаллических соединений [53].

Использование проточно-инжекционных систем

Описаны устройство и работа различных жидкостных проточно-инжекционных систем и их согласование с ELAN 250, служащим элементом и изотопным детектором. В их числе системы для жидкостного питания распылителя прямого введения [54], разбавления анализируемых жидкостей растворителями [39], изотопного разбавления [132, 137], введения внутреннего стандарта [128], генерации гидридов [56, 57, 80, 111, 138] и летучих оксидов [116], хроматографии катионов и анионов с обращением фаз [72], высокоэффективной размерно-эксклюзионной хроматографии [127], колоночной хроматографии с различными катионитами и анионитами [48, 68], с катионообменным мембранным картриджем [50].

Например, простейший, дешевый, портативный, работающий в проточном режиме генератор газообразных гидридов As, Sb, Se, Te, Sn и Bi, предназначенный для их введения в плазму ELAN 250, описан в [138]. Генератор представлял собой небольшую смесительную камеру Т-образной формы с двумя входами для боргидридного и анализируемого растворов и гидридным выходом, присоединяемым к жидкостному входу пневматического распылителя Мейнхарда. Для исключения попадания в плазму сопутствующего жидкостного аэрозоля, авторы увеличили диаметр и длину выходного конца распылителя настолько, что вместо аэрозоля он производил только крупные капли жидкости, легко удаляемые через слив камеры Скотта.

Для соединения двух потоков жидкостей нашли применение миниатюрные Т-образные трубчатые вставки, присоединяемые ко входу распылителей [128, 132, 137].

Средства введение твердофазных образцов

Для расширения аналитических возможностей ELAN 250 исследовали несколько вариантов введения твердофазных образцов в его источник ионов [103].

Эксперименты 1986 г. по введению в плазму дозированных сухих остатков растворов, распо-

ложных на двойной проволочной петле из вольфрама, показали возможность существенного снижения пределов обнаружения Mn, As, Pb, Cd, Li, Ag и Cu по сравнению с пневматическим способом [139, 140].

Немного позже описано управляемое компьютером механическое устройство прямого ввода в плазму ELAN 250 малых порций сухих остатков растворов, порошков и других твердых образцов. Для их размещения и доставки в плазму использовали цилиндрический (диаметром 6 мм) графитовый или металлический (Mo, Ta) контейнер с полостью, а также двухвитковую петлю диаметром 5 мм из вольфрамовой проволоки толщиной 1 мм. Такие контейнеры с образцами поочередно вводили кварцевым толкателем в горелку через входной шлюз и ее центральный расширенный инжектор с внутренним диаметром 7 мм до уровня последнего витка индуктора.

Получаемые сигналы имели вид одиночных затухающих импульсов, амплитуда которых почти не зависела от расхода аргона в центральном канале горелки (0-2 л/мин) и увеличивалась с ростом мощности плазмы (1,25-1,5 кВт). Инструментальный фон спектра не превышал 100 имп/сек. В связи с отсутствием в анализируемых порциях образцов воды и растворителей и, следовательно, их участием в формировании мешающих кластеров, получаемые спектры были существенно проще за счет ослабления или полного исчезновения ряда полиизотопных газовых, металлоокисных и гидроксидных ионов. Приближение горелки к сэмпелю или применение горелки с удлиненной наружной трубкой ограничивало количество воздуха, попадающего в плазму из окружающей среды и участвующего в образовании мешающих ионов, и обеспечивало дополнительное упрощение спектров. Более эффективным было применение удлиненной горелки. При этом из спектра исчезли 17 мешающих полиатомных ионов, более эффективным стало применение ряда проблемных изотопов, например, $^{51}\text{V}^+$ в хлоридной матрице, благодаря ослаблению $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$. Спектральное влияние контактирующего с плазмой материала контейнеров (C, Mo, Ta, W) и его перенос в сэмпел оказались несущественными.

Интересной особенностью рассматриваемого способа оказалось карбидообразование ряда элементов (PЗЭ, V, Ba, U и др.) в графитовом контейнере и фракционность испарения некоторых компонентов образцов. Карбидообразование полностью или частично освобождало спектры и плазму от присутствия склонных к нему элемен-

тов и их производных. Это, например, позволило использовать ион $^{70}\text{Ge}^+$ в присутствии Se без наложения от $^{140}\text{Se}^{2+}$, избавиться от депрессирующего влияния урана при определении легких примесей. При необходимости определения карбидообразующих элементов для предотвращения их связывания с углеродом авторы рекомендовали применение фторида натрия в качестве химического модификатора [104-106, 141].

Описаны условия и результаты дискретного введения сухих остатков растворов в плазму ELAN 250 с помощью самодельных устройств плазменного и электротермического нагрева. Среди них рениевая проволочная петля, вводимая в плазму через инжектор горелки [142], и дистанционные устройства на базе рениевой [143] и танталовой [116] лент (толщиной 0,05 мм, смкостью 5 мкл) или графитовых нитей и платформ (11x5 мм) [112, 116, 144-146], заключенных в проточном кварцевом сосуде малого объема, соединенном с горелкой полуметровой трубкой. Эффективность переноса испаряемых остатков аргоном в этих дистанционных устройствах достигала 80 %.

Естественно нашли применение и коммерческие графитовые печи: CTF 188 (Thermo-Jarell Ash) [102] и HGA 300 (Perkin Elmer) [147]. Для одной из них [102] дополнительно опробован необычный способ дозирования растворов: их распыляли в нагретую до 160 °С печь, полученный остаток досушивали при 200 °С, озоляли при 400 °С и затем испаряли в плазму при 2200 °С.

Особенности применения лазерной (Nd:YAG) абляции твердых образцов приведены в [120, 130, 133, 146, 148]. Обращено внимание на возможные недостатки способа: нестабильность энергии лазера, дефокусирование в процессе абляции, непредставительность и фракционность испарения, опасность накопления осадков в сэмпелере при высокой скорости абляции [120, 130].

Другие новшества и полезные разработки

Показана эффективность сочетания ELAN 250 с техникой седиментационного разделения коллоидных и других частиц жидкостей в центробежном поле с для исследования распределения химических элементов в выделяемых фракциях [149, 150].

С помощью ELAN 250 успешно опробована возможность измерения ионизационной температуры плазмы по уравнению Саха при правильном выборе термометрических элементов. Иссле-

довано влияние на ионизационную температуру мощности плазмы, расхода транспортирующего аргона и глубины плазмоотбора [124]. Установлена возможность определения температуры из соотношения интенсивностей однозарядных ионов металлов и их монооксидов с использованием энергии образования последних [107]. Применение димера Ag_2^+ в качестве температурного сенсора описано в [102].

Выявлены и сведены в таблицы подробные данные об основных спектральных фоновых компонентах и наложениях, зарегистрированных на этом приборе, возникающих из воды, растворителей и воздуха [90], а также о мешающих оксидах, гидроксидах и двухзарядных ионах большинства аналитов [89].

Формулы вычисления и учета вклада некоторых спектральных наложений, опробованные на ELAN 250, приведены в [45, 95].

Рассмотрены причины погрешностей при использовании способа изотопного разбавления для анализа продуктов ядерного деления и актиноидов с помощью ELAN 250, связанные с эффектом дискриминации масс, нелинейной характеристикой детектора при высоких интенсивностях (из-за потерь, обусловленных мертвым временем детектора), изобарическими наложениями. Предложены способы коррекции этих погрешностей [110].

Описан интересный метрологический подход к оценке качества результатов определения изотопных отношений свинца с помощью ELAN 250, полученных в разное время из большого количества образцов. Способ основан на сравнении сумм и разностей результатов для выбираемых пар образцов, одним из которых является стандартный [109].

Впервые опробованы два метода множественного (вместо обычного одномерного) калибрования ELAN 250: множественной линейной регрессии и регрессии основных компонентов, пригодные для определения элементов в присутствии наложений. При этом измеряют интенсивности всех изотопов (сенсоров) аналита, внутреннего стандарта и интерферентов по выбранной схеме и используют корреляционные матрицы. Этот подход эффективен для исключения вклада мешающих наложений и получения правильных данных, например, в случае определения содержания кадмия в присутствии молибдена [100, 101], никеля в присутствии избытка кальция [96].

Теоретически обосновано и экспериментально с помощью ELAN 250 подтверждено наличие связи между стандартным отклонением изме-

рений, инструментальными параметрами и пределами обнаружения ICP-MS, представляющей интерес для улучшения характеристик метода [151].

Описано применение газовых ионов $^{12}\text{C}^+$ и $^{40}\text{Ar}_2^+$ в качестве внутреннего стандарта для повышения точности измерений [40, 62, 152].

Предложена комбинация ELAN 250 с оптическими спектрометрами (прототип будущего спектрометра POEMS фирмы Thermo-Jarell Ash) для одновременного использования атомно-эмиссионных и масс-спектров, получаемых от одной плазменной горелки [153, 154].

В 1996 г. показана возможность применения ELAN 250 вместе с электрораспылительным источником ионов вместо индуктивно связанной плазмы [155].

Разработаны «горячая» камера с дистанционными манипуляторами для лазерной абляции [133] и перчаточный бокс для пневматического введения жидких образцов [134], защищающие оператора при анализе радиоактивных проб.

С целью получения возможности обратимого переключения или одновременного использования альтернативных (жидкостного и сухого типов) источников введения образцов в плазму без остановки работы ELAN 250 предложен усовершенствованный вариант аэрозольной камеры Скотта (двойного прохождения). Отличие заключалось в дополнительной трубке (канал для сухого аэрозоля), впаянной между двойными стенками камеры перпендикулярно ее оси, причем выходной конец этой трубки концентрично с зазором находился в выходном патрубке камеры, а входной конец располагался вне камеры с противоположной стороны [116, 131]. Портативный адаптер такого же назначения, присоединяемый ко входу плазменной горелки, описан в [130].

Известно также о дополнении ELAN 250 одно- и многоканальными перистальтическими насосами для пневматических распылителей, контроллерами расхода аргона [34, 35, 61, 63, 123, 127], кассетным автоматическим сменщиком образцов [35, 36] и системой аварийного отключения спектрометра [156].

Программное обеспечение

Работу спектрометров первых выпусков контролировал компьютер, имеющий микропроцессор 8086 с сопроцессором 8087, винчестер 10 Мб и гибкий диск 1 Мб. Математическое сопровождение содержало более 20 подпрограмм, в том

числе библиотеку изотопов с их характеристиками, уравнения и коэффициенты коррекции изобарных наложений, системы организации и визуализации работы, качественного анализа, концентрационной калибровки, сканирования сигналов во времени, статистической обработки результатов измерений [45, 86, 157, 158]. Позже матобеспечение было дополнено программой полуколичественного обзорного анализа, получившей название Semi-Quant, нашедшей широкое применение [61, 71, 97, 120, 128, 130, 134, 152].

Заключение

Появление в аналитических лабораториях принципиально нового аналитического инструмента ELAN 250 привлекло к нему много энтузиастов, ставших позднее известными специалистами в области масс-спектрометрии с индуктив-

но связанной плазмой. С помощью ELAN 250 ими сделано много исследований и анализов, получены интересные и важные результаты в различных областях науки и практики, многие из которых и сейчас не потеряли актуальности. Накопленный критический эксплуатационный опыт и растущие запросы пользователей побудил SCIEX вместе с Perkin-Elmer к созданию спектрометров следующих поколений (см. введение), начатому в 1987-1988 г.г. Однако многие ELAN 250, подвергнутые частичной модернизации, работали еще очень долго, о чем свидетельствуют сравнительно недавние публикации 1997-2001 г.г. [102, 117, 150, 151, 155, 159].

Автор выражает признательность профессору D. Beauchemin (Королевский университет, Кингстон, Онтарио, Канада) за информационную помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abstr. Pap. 34th Pittsburgh Conf. and Exp. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, N.Y., 7-12 March 1983 // ICP Inf. Newslett. 1983. V. 8, № 8. P. 460-469.
2. Maugh II T.H. The 1983 Pittsburgh Conference: a special instrumentation report. Quadrupoles appear in new instruments // Science. 1983. V. 220, № 4593. P. 178-179.
3. Gray A.L. The evolution of the ICP as an ion source for mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1986. V.1. P.403-405.
4. Houk R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // Anal. Chem. 1986. V.58, №1. P.97A-105A.
5. Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry / R.S.Houk, J.J.Thompson // Mass Spectrometry Reviews. 1988. V.7. P.425-461.
6. Douglas D.J. Some current perspectives on ICP-MS / Canadian J. Spectrosc. 1989. V.34, № 2. P.38-49.
7. Denoyer E.R. Current trends in ICP-mass spectrometry // Atom. Spectrosc. 1991. V. 12. P. 215-224.
8. Суриков В.Т. Начало истории масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Первые экспериментальные и серийные спектрометры // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 323-334.
9. Broekaert J.A.C. Instrument column // Spectrochim. Acta. Part B. 1984. V. 39, № 5. P. 729-735.
10. Douglas D.J. An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / D.J.Douglas, J.B.French // Spectrochim. Acta. 1986. Part B. V.41, № 3. P.197-204.
11. Douglas D.J. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber // Patent CA1189201. 1985. G01N 30/72, H05H 1/00.
12. Douglas D.J. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber // Patent US4501965. 1985. H01J 49 / 04, H01J 49 / 26.
13. Boorn A. ICP-MS interfacing: giving the hyphen its due / A.Boorn, D.Douglas, J.Fulford et al. // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P.218-219.
14. Douglas D.J. The ICP-MS interface revisited / D.J.Douglas, J.B.French // ICP Inf. Newslett. 1988. V.14, № 1. P.48.
15. Douglas D.J. Mass spectrometric sampling of inductively coupled plasmas: progress and recent results / D.J.Douglas, G.Rosenblatt, E.S.K.Quan et al. // Proc. 6th Int. Symp. on Plasma Chemistry. July 1983. ICP Inf. Newslett. 1983. V.9, № 6. P.444-449.
16. Horlick G. The effect of plasma operating parameters on analyt signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry / G.Horlick, S.H.Tan, M.A.Vaughan et al. // Spectrochim. Acta. Part B. 1985. V.40, № 10-12. P.1555-1572.
17. Cai Shaoqin. Новая техника следового анализа – масс-спектрометрия в индукционно связанной плазме // Фэнси хуасюэ, Anal. Chem. 1986. Т.14, №8. С.633-639.
18. Douglas D.J. Inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / D.J.Douglas, R.S.Houk // Prog. Anal. Atom. Spectrosc. 1985. V.8. P.1-18.
19. Hieftje G.M., Vickers G.H. Developments in plasma source/mass spectrometry / G.M.Hieftje, G.H.Vickers // Anal. Chim. Acta. 1989. V.216. P.1-24.
20. Palmieri M.D. Separation of trace rare earts and other metals from uranium by liquid-liquid extraction with quantitation by inductively-coupled plasma/mass spectrometry / M.D.Palmieri, J.S.Fritz, J.J.Thompson et al. // Anal. Chim.

- Acta. 1986. V.184. P.187-196.
21. French J.B. Mass analyzer system with reduced drift / J.B.French, D.J.Douglas, J.E.Fulford et al. // Patent US4746794. 1988. H01J 49/26.
 22. Lichte F.E. Analysis of geological materials using inductively coupled plasma mass spectrometry / F.E.Lichte, A.L.Meier // ICP Inf. Newslett. 1986. V.11, №10. P.701-702.
 23. Fulford J.E. Negative ions in inductively coupled plasma mass spectrometry / J.E.Fulford, E.S.K.Quan // ICP Inf. Newslett. 1987. V. 13, № 4. P. 221.
 24. Fulford J.E. Negative ions in inductively coupled plasma mass spectrometry / J.E.Fulford, E.S.K.Quan // Appl. Spectrosc. 1988. V. 42, №3. P. 425-428.
 25. Chtaib M. Negative-ion mode in inductively coupled plasma mass spectrometry / M.Chtaib, J.-P.Schmit // J. Anal. Atom. Spectrom. 1988. V. 3. P. 315-318.
 26. Chisum M.E. Application of negative ion analyses on the ELAN 250 ICP-MS // Atom. Spectrosc. 1991. V.12, №5. P.155-159.
 27. Chisum M.E. Application of negative ion analyses on the ELAN 250 ICP-MS // ICP Inf. Newslett. 1992. V.17, № 5. P.642.
 28. Суриков В.Т. Масс-спектрометрия отрицательных ионов индуктивно связанной плазмы / В.Т.Суриков, А.А.Пупышев // Аналитика и контроль. 2003. Т.7, № 1. С.3-8.
 29. Ting B.T. Application of ICP-MS to accurate isotopic analysis for human metabolic studies / B.T.Ting, M.Janghorbani // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V.42, № 1/2. P. 21-27.
 30. Sun X.F. Accurate measurement of stable isotopes of lithium by inductively coupled plasma mass spectrometry / X.F.Sun, B.T.G.Ting, S.H.Zeisel et al. // Analyst. 1987. V.112. P.1223-1228.
 31. Beauchemin D. Early experiences with inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1989. V.4. P.553-555.
 32. McLaren J. ICP-MS activities in Canada / J.McLaren, D.Beauchemin, T.Vander Voet // Canadian J. Spectrosc. 1985. V. 30. P. 29A-32A.
 33. Winge R. K. High speed photographic study of plasma fluctuations and intact aerosol particles or droplets in inductively coupled plasma mass spectrometry / R.K.Winge, J.S.Crain, R.S.Houk // J. Anal. At. Spectrom. 1991. V.6. P.601-604.
 34. Longerich H.P. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). / H.P.Longerich, B.J.Fryer, D.F.Strong // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. Vol. 42, № 1/2. P. 39-48.
 35. Longerich H.P. Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / H.P.Longerich, B.J.Fryer, D.F.Strong et al. // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V. 42, № 1/2. P.75-92.
 36. Longerich H.P. Trace analysis of natural alloys by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS): application to archeological native silver artifacts / H.P.Longerich, B.J.Fryer, D.F.Strong // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V.42, № 1/2. P.101-109.
 37. Longerich H. P. Application of ICP-MS to the analysis of geological materials / H.P.Longerich, S.E.Jackson, B.J.Fryer et al. // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, №4. P.216-217.
 38. Shum S.C.K. Speciation of mercury and lead compounds by microbore column liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization / S.C.K.Shum, Homing Pang, R.S.Houk // Anal. Chem. 1992. V.64. P.2444-2450.
 39. Beauchemin D. Determination of organomercury in biological reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, K.W.M.Siu, S.S.Berman // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 2587-2590.
 40. Beauchemin D. Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, J.W.McLaren, S.S.Berman // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V.42, №3. P.467-490.
 41. Boomer D.W. Determination of uranium in environmental samples using inductively coupled plasma mass spectrometry / D.W.Boomer, M.J.Powell // Anal. Chem. 1987. V. 59, № 23. P. 2810-2813.
 42. Boorn A. Trace element analysis by ICP-MS / A.Boorn, G.Gillson, R.Liversage et al. // Anal. Proceed. 1986. V.23. P.218.
 43. Boorn A. ICP-MS: analytical performance figures of merit / A.Boorn, R.Liversage, E.Quan et al. // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P.219.
 44. Fulford J.E. Trace element analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry/ J.E.Fulford, B.C.Gale // Anal. Proceed. 1987. V.24. P.10-12.
 45. Lichte F.E. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / F.E.Lichte, A.L.Meier, J.G.Crock // Anal. Chem. 1987. V.59, № 8. P.1150-1157.
 46. Douglas D.J. Study of solids deposition on inductively coupled plasma mass spectrometry samplers and skimmers / D.J.Douglas, L.A.Kerr // J.Anal. At. Spectrom. 1988. V.3. P.749-752.
 47. Douglas D.J. A study of solids deposition on ICP-MS samplers and skimmers // ICP Inf. Newslett. 1988. V.13, № 12. P.772-774.
 48. Plantz M.R. Separation of trace metal complexes for analysis of samples of high salt content by inductively coupled plasma mass spectrometry / M.R.Plantz, J.S.Fritz, F.G.Smith et al. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 149-153.
 49. Doherty W. An internal standardization procedure for the determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-

- mass spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1989. Part B. V. 44, № 3. P. 263-280.
50. Ketterer M.E. Determination of rhenium in ground-water by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line cation exchange membrane sample cleanup // *Anal. Chem.* 1990. V.62. P.2522-2526.
51. Alves L.C. Measurement of vanadium, nickel, and arsenic in seawater and urine reference materials by inductive coupled plasma mass spectrometry with cryogenic desolvation / L.C.Alves, L.A.Allen, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1993. V.65. P.2468-2471.
52. Alves L.C. Reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by cryogenic desolvation / L.C.Alves, D.R.Wiederin, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1992. V.64, № 10. P.1164-1169.
53. Alves L.C. Removal of organic solvents by cryogenic desolvation in inductively coupled plasma mass spectrometry / L.C.Alves, M.G.Minnich, D.R.Wiederin et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9. P.399-403.
54. Wiederin D.R. Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry / D.R.Wiederin, F.G.Smith, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1991. V.63. P.219-225.
55. Wiederin D.R. On-line standard additions with direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry / D.R.Wiederin, R.E.Smyczek, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 1626-1631.
56. Janghorbani M. Comparison of pneumatic nebulization and hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry for isotopic analysis of selenium / M.Janghorbani, B.T.G.Ting // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 701-708.
57. Buckley W.T. Determination of selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry utilizing a new hydride generation sample introduction system / W.T.Buckley, J.J.Budac, D.V.Godfrey et al. // *Anal. Chem.* 1992. V.64. P. 724-729.
58. Henshaw J.M. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace elements in surface waters subject to acidic deposition / J.M.Henshaw, E.M.Heithmar, T.A.Hinners // *Anal. Chem.* 1989. V.61. P.335-342.
59. Vaughan M.A. Quantitative analysis characteristics and capabilities of inductively coupled plasma-mass spectrometry / M.A.Vaughan, G.Horlick // *ICP Inf. Newslett.* 1987. V. 13, № 4. P. 214.
60. Tan S. H. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry / S.H.Tan, G.Horlick // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 745-763.
61. Beauchemin D. Determination of trace metals in river water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, J.W.McLaren, A.P.Mykytiuk et al. // *Anal. Chem.* 1987. Vol. 59, № 5. P.778-783.
62. Beauchemin D. Use of external calibration for the determination of trace metals in biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, J.W.McLaren, S.S.Berman // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V.3. P.775-780.
63. McLaren J.W. Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments / J.W.McLaren, D.Beauchemin, S.S.Berman // *Anal. Chem.* 1987. Vol. 59. № 4. P. 610-613.
64. McLaren J.W. Determination of trace metals in marine sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry / J.W.McLaren, D.Beauchemin, S.S.Berman // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V.2. P.277-281.
65. Gregoire D.C. Determination of boron isotope ratios in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1987. V. 59, № 20. P. 2479-2484.
66. Gregoire D.C. Determination of boron in fresh and saline waters by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V.5. P. 623-626.
67. Shen Kay Luo. Determination of trace elements in zirconium base alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry / Shen Kay Luo, Fu Chung Chang // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1990. V. 45, № 4/5. P. 527-535.
68. Heithmar E.M. Minimization of interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using on-line preconcentration / E.M.Heithmar, T.A.Hinner, J.T.Rowan et al. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 857-864.
69. Hinners T. A. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of lead isotopes / T.A.Hinners, E.M.Heithmar, T.M.Splitter et al. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59, № 22. P. 2658-2662.
70. Garbarino J.R. Stable isotope dilution analysis of hydrological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry / J.R.Garbarino, H.E.Taylor // *Anal. Chem.* 1987. V. 59, № 11. P. 1568-1575.
71. Taylor H.E. Techniques for quantifying trace metals in environmental water samples using inductively coupled plasma mass spectrometry // *ICP Inf. Newslett.* 1987. V.13, № 1. P.26-29.
72. Thompson J.J. Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for multielement flow injection analysis and elemental speciation by reversed-phase liquid chromatography / J.J.Thompson, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1986. V.58, № 12. P.2541-2548.
73. Jiang S.-J. Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry / S.-J.Jiang, R.S.Houk, M.A.Stevens // *Anal. Chem.* 1988. V.60, № 11. P.1217-1221.
74. Tan S. H. Matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry / S.H.Tan, G.Horlick // *ICP Inf. Newslett.* 1986. V.11, № 10. P.707.
75. Tan S. Matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry / S.Tan, G.Horlick // *ICP Inf. Newslett.* 1987. V. 13, № 4. P. 214.

76. McLaren J.W. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry in marine analytical chemistry / J.W.McLaren, A.P.Mykytiuk, S.S.Berman // ICP Inf. Newslett. 1986. V.11, № 10. P.701.
77. Beauchemin D. Implications of mass discrimination in inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, J.W.McLaren, S.S.Berman // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P.217.
78. Gregoire D.C. The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V.42, № 7. P.895-907.
79. McLaren J.W. Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline / J.W.McLaren, A.P.Mykytiuk, S.N.Willie et al. // Anal. Chem. 1985. V.57, № 14. P.2907-2911.
80. Hall G.E.M. Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry / G.E.M.Hall, J.-C.Pelchat // JAAS. 1997. V.12. P.97-102.
81. Beauchemin D. Determination of trace metals in an open ocean water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, J.W.McLaren, A.P.Mykytiuk et al. // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V.3, № 2. P.305-308.
82. Gillson G.R. Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / G.R.Gillson, D.J.Douglas, J.E.Fulford et al. // Anal. Chem. 1988. V.60, № 14. P.1472-1474.
83. Serfass R.E. Isotope ratio determinations by inductively coupled plasma/mass spectrometry for zinc bioavailability studies / R.E.Serfass, J.J.Thompson, R.S.Houk // Anal. Chim. Acta. 1986. V.188. P.73-84.
84. Tanner S.D. Space charge in ICP-MS: calculation and implications. // Spectrochim. Acta. Part B. 1992. Vol. 47, № 6. P. 809-823.
85. Luck J. Determination of low REE contents in rock – comparison of ICP-MS and INAA results / J.Luck, P.Dulski // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P.214-215.
86. Burstenbinder J. Molecular interferences in ICP/MS – recognition and correction / J.Burstenbinder, H.P.Plag // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P. 215.
87. Ediger R.D. Interference effects in water quality analysis using ICP-MS / R.D.Ediger, R.Liversage, A.M.Boorn // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, 4. P.216.
88. Lam J. Characterisation of major background species in inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.Lam, G.Horlick // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P.218.
89. Vaughan M.A. Oxide, hydroxide and doubly charged analyte species in inductively coupled plasma/mass spectrometry / M.A.Vaughan, G.Horlick // Appl. Spectrosc. 1986. V.40, № 4. P.434-445.
90. Tan S.N., Horlick G. Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry / S.N.Tan, G.Horlick // Appl. Spectrosc. 1986. V.40, №4. P.445-460.
91. Ting B.T.G. Inductively coupled plasma mass spectrometry applied to isotopic analysis of iron in human fecal matter / B.T.G.Ting, M.Janghorbani // Anal. Chem. 1986. V.58, № 7. P.1334-1340.
92. Vaughan M.A. Effect of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyte oxide signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry / M.A.Vaughan, G.Horlick // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V.45, №12. P.1289-1299.
93. Lam J.W.H. A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.W.H.Lam, G.Horlick // Spectrochim. Acta. 1990. V.45, №12. P.1313-1325.
94. Lam J.W.H. Effects of sampler-skimmer separation in inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.W.H.Lam, G.Horlick // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. Vol. 45B. № 12. P.1327-1338.
95. Vaughan M.A. Correction procedures for rare earth element analyses in inductively coupled plasma-mass spectrometry / M.A.Vaughan, G.Horlick // Appl. Spectrosc. 1990. V. 44, № 4. P. 587-593.
96. Vaughan M.A. Determination of Ni by ICP-MS: correction of calcium oxide and hydroxide interferences using principal components analysis / M.A.Vaughan, D.M.Templeton // Appl. Spectrosc. 1990. V.44, №10. P.1685-1689.
97. Vaughan M.A. Multielement analysis of biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. II. Rapid survey method for profiling trace elements in body fluids / M.A.Vaughan, A.D.Baines, D.M.Templeton // Clin. Chem. 1991. V.37, №2. P.210-215.
98. Smith F.G. Argon-xenon plasma for alleviation polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / F.G.Smith, D.R.Wiederin, R.S.Houk // Anal. Chem. 1991. V.63. P.1458-1462.
99. Jiang S.J. Chromatographic retention of molybdenum, titanium and uranium complexes for removal of some interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / S.J.Jiang, M.D.Palmieri, J.S.Fritz et al. // Anal. Chim. Acta. 1987. V. 200, № 1. P.559-571.
100. Ketterer M.E. Multivariate calibration in inductively coupled plasma mass spectrometry. 2. Effect of changes in abundances of interfering polyatomic ions / M.E.Ketterer, D.A.Biddle // Anal. Chem. 1992. V.64. P.1819-1823.
101. Ketterer M.E. Multivariate calibration in inductively coupled plasma mass spectrometry / M.E.Ketterer, J.J.Reschl, M.J.Peters // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 2031-2040.
102. Alary J.-F. Quantitation of water and plasma diagnosis for electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.-F.Alary, E.D.Salin // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53, № 12. P. 1705-1721.

103. Sing R. Direct sample insertion for inductively coupled plasma spectrometry. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1999. V. 54, № 3-4. P. 411-441.
104. Karanassios V. A computer-controlled direct sample insertion device for inductively coupled plasma-mass spectrometry / V.Karanassios, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V.44, № 12. P.1345-1360.
105. Karanassios V. Background spectral characteristics in direct sample insertion-inductively coupled plasma-mass spectrometry / V.Karanassios, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V. 44, № 12. P. 1361-1358.
106. Karanassios V. Elimination of some spectral interferences and matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry using direct sample insertion techniques / V.Karanassios, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V.44, № 12. P.1387-1396.
107. Longerich H.P. Mass spectrometric determination of the temperature of an argon inductively coupled plasma from the formation of the singly charged monoxide rare earths and their known dissociation energies // *J.An. Atom. Spectrom.* 1989. V.4. P.491-497.
108. Луцак А.К. Режим "холодной" плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор) / А.К.Луцак, А.А.Пупышев // *Аналитика и контроль*. 1998. № 2(4). С.15-19.
109. Ketterer M.E. Assessment of overall accuracy of lead isotope ratios determined by inductively coupled plasma spectrometry using batch quality control and the Youden two-sample method. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1992. Vol. 7. P. 1125-1129.
110. Garcia Alonso J.I. Determination of fission products and actinides by inductively coupled plasma-mass spectrometry using isotope dilution analysis: a study of random and systematic errors // *Anal. Chim. Acta*. 1995. V. 312, № 1. P. 57-78.
111. Powell M.J. Introduction of gaseous hydrides into an inductively coupled plasma mass spectrometer / M.J.Powell, D.W.Boomer, R.J.McVicar // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, 13. P. 2864-2867.
112. Boorn A. Recent developments in ICP-MS at SCIEX / A.Boorn, P.Arrowsmith, D.Douglas et al. // *ICP Inf. Newsllett.* 1986. V.11, № 10. P.700.
113. Shum S.C.K. Elemental speciation by anion exchange and size exclusion chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization / S.C.K.Shum, R.S.Houk // *Anal. Chem.* 1993. V.65. P.2972-2976.
114. Al-Swaidan H.M. Trace determination of vanadium and nickel in Saudi Arabian petroleum and petroleum products by microemulsion ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1993. V.14, № 6. P.170-173.
115. Al-Swaidan H.M. The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis/inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta*. 1996. V.43, № 8. P.1313-1319.
116. Gregoire D.C. Sample introduction techniques for the determination of osmium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 141-146.
117. Gelinas Y. Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream / Y.Gelinas, A.Kru-shevska, R.M.Barnes // *Anal. Chem.* 1998. V.70. P.1021-1025.
118. Vaughan M.A. Ion trajectories through the input ion optics of an inductively coupled plasma-mass spectrometer / M.A.Vaughan, G.Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1990. V.45, № 12. P.1301-131.
119. Vaughan M.A. Effect of operating parameters on analyt signals in inductively coupled plasma mass spectrometry / M.A.Vaughan, G.Horlick, S.H.Tan // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V.2. P.765-772.
120. Arrowsmith P. Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1987. Vol. 59, № 10. P. 1437-1444.
121. Fulford J.E. Ion kinetic energies in inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS) / J.E.Fulford, D.J.Douglas // *Appl. Spectrosc.* 1986. V.40, № 7. P.971-974.
122. Houk R.S. Plasma potential measurements for inductively coupled plasma mass spectrometry with a centre-tapped load coil / R.S.Houk, J.K.Schoer, J.S.Crain // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987. Vol.2. P.283-286.
123. Beauchemin D. Determination of trace metals in marine biological reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Beauchemin, J.W.McLaren, S.N.Willie et al. // *Anal. Chem.* 1988. Vol. 60. № 7. P.687-691.
124. Crain J.S. Mass spectrometric measurement of ionization temperature in an inductively coupled plasma / J.S.Crain, F.G.Smith, R.S.Houk // *Spectrochim. Acta*. 1990. Vol. 45B. № 3. P. 249-259.
125. Schmit J.-P. A. Simplex approach to the optimisation of the ion optics bias potentials of an inductively coupled plasma mass spectrometer / J.-P.Schmit, A.Chauvette // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 755-759.
126. Perry B.J. Detection of noble metal depletion in layered mafic intrusions: a potential aid to exploration for platinum-group element deposits / B.J.Perry, D.V.Speller, R.R.Barefoot et al. // *Chem. Geol.* 1995. V.124. P.47-53.
127. Gercken B. Determination of lead and other trace element species in blood by size exclusion chromatography and inductively coupled plasma/mass spectrometry / B.Gercken, R.M.Barnes // *Anal. Chem.* 1991. V.63. P.283-287.
128. Amarasiwardena C.J. Semi-quantitative analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry / C.J.Amarasiwardena, B.Gercken, M.D.Argentine et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V.5. P.457-462.

129. Horlick G. The effect of plasma operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry / G.Horlick, S.H.Tan, M.A.Vaughan et al. // *ICP Inf. Newslett.* 1986. V.11, № 10. P.706.
130. Cromwell E.F. Semiquantitative analysis with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / E.F.Cromwell, P.Arrowsmith // *Anal. Chem.* 1995. V.67. P. 131-138.
131. Gregoire D.C. Versatile spray chamber for alternate sample introduction techniques in ICP mass spectrometry / D.C.Gregoire, C.J.Park // *Can.J.Appl. Spectrosc.* 1992. V.37, № 4. P.115-118.
132. Viczian M. On-line isotope dilution and sample dilution by flow injection and inductively coupled plasma mass spectrometry / M.Viczian, A.Laszity, X.Wang et al. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 125-133.
133. Garcia Alonso J.I. Laser ablation ICP-MS on spent nuclear fuel / J.I.Garcia Alonso, J.Garcia Serrano, J.-F.Babelot et al. // *In Applications of plasma source mass spectrometry II.* Eds. G. Holland and A.N. Eaton RSC. Cambridge. 1993. P.193-204.
134. Garcia Alonso J.I. Characterization of spent nuclear fuel dissolver solutions and dissolution residues by inductively coupled plasma mass spectrometry / J.I.Garcia Alonso, D.Thoby-Schultzendorff, B.Giovanonne et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1209-1215.
135. Douglas D.J. Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface / D.J.Douglas, J.B.French // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V.3. P.743-747.
136. Douglas D. J., Method and apparatus having RF biasing for sampling a plasma into a vacuum chamber // Patent US4682026. 1987. H01J 49/10.
137. Laszity A. Sample analysis by on-line isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / A.Laszity, M.Viszian, X.Wang et al. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 761-766.
138. Vijayalakshmi S. A simple gas-liquid separator for continuous hydride introduction in ICP-MS / S.Vijayalakshmi, R.K.Prabhu, T.R.Mahalingam et al. // *Atom. Spectrosc.* 1992. V.13. № 1. P.26-28.
139. Boomer D.W. Application of a wire loop direct sample insertion device for inductively coupled plasma mass spectrometry / D.W.Boomer, M.Powell, R.L.A.Sing et al. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 4. P. 975-976.
140. Sing R.L.A. Performance of a wire loop direct sample insertion device for inductively coupled plasmas mass and atomic emission spectrometry / R.L.A.Sing, E.D.Salin // *ICP Inf. Newslett.* 1987. V.13, № 4. P.225.
141. Horlick G. Development and characterization of a direct sample insertion device (DSID) for inductively coupled plasma mass spectrometry / G.Horlick, V.Karanassios, M. Abdullah // *ICP Inf. Newslett.* 1988. V.14, № 1. P.49-50.
142. Karanassios V. Electrically heated wire-loop, in-torch vaporization (ITV) sample introduction system for ICP-AES with photomultiplier tube detection and ICP-MS / V.Karanassios, P.Drouin, G.G.Reynolds // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V.50, № 4-7. P.415-423.
143. Park C.J. Sample analysis using plasma source mass spectrometry with electrothermal sample introduction / C.J.Park, J.C.Van Loon, P.Arrowsmith et al. // *Anal. Chem.* 1987. V.59, № 17. P.2129-2196.
144. Arrowsmith P. Electrothermal vaporization as a sample introduction device for ICP-MS / P.Arrowsmith, A.Boorn, D.Douglas et al. // *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans,* 1985. P.335.
145. Gale B. Recent developments in ICP-MS at SCIEX / B.Gale, P.Arrowsmith, A.Boorn et al. // "Adv. Mass. Spectrom. 1985". 10th Int. Conf. Swansea. 1985. Pt. B. Chichester. 1986. P.1033-1034.
146. Denoyer E. The determination of precious metals in geological samples by ICP-mass spectrometry / E.Denoyer, R.Ediger, J.Hager // *Atom. Spectrosc.* 1989. V.10, № 4. P.97-102
147. Marshall J. Multielement analysis and reduction of spectral interferences using electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.Marshall, J.Franks // *Atom. Spectrosc.* 1990. V.11, № 5. P.177-186.
148. Arrowsmith P. Analysis of solid samples by laser ablation-ICP-MS / P.Arrowsmith, A.W.Boorn // *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City,* 1986. P. 104.
149. Taylor H.E. Inductively coupled plasma-mass spectrometry as an element-specific detector for field-flow fractionation particle separation / H.E.Taylor, J.R.Garbarino, D.M.Murphy et al. // *Anal. Chem.* 1992. V.64. P.2036-2041.
150. Siripinyanond A. Flow field-fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry and metal speciation in proteins: a feasibility study / A.Siripinyanond, R.M.Barnes // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V.14. P.1527-1531.
151. Prudnikov E.D. Theoretical calculation of the standard deviation in inductively coupled plasma mass spectrometry / E.D.Prudnikov, R.M.Barnes // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V.14. P.27-31.
152. Ekimoff D. Semiquantitative survey capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry / D.Ekimoff, A.M.Van Norstrand, D.A.Mowers // *Appl. Spectrosc.* 1989. V.43, № 7. P.1252-1257.
153. Jonasson R.G. Combined ICP/MS and ICP/AES for routine analysis of brines, groundwaters and rock extracts / R.G.Jonasson, J.A.McAndrew, R.H.McNutt // *ICP Inf. Newslett.* 1988. V.14, № 6. P.375.
154. Lepla K. Simultaneous atomic emission and mass spectrometric measurements on an inductively coupled

plasma / K.Leppla, M.A.Vaughan, G.Horlick // Spectrochim. Acta. Part B. 1991. V.46, № 6/7. P.967-973.

155. Barnett D.A. Quantitative electrospray mass spectrometry of halides and halogenic anions / D.A.Barnett, G.Horlick // J.Anal. At. Spectrom. 1997. V.12. P.497-501.

156. Longerich H.P. Automatic shutoff circuit for use on Sciex-Perkin Elmer Elan ICP-MS // ICP Inf. Newslett. 1989. V.15, № 3. P.157-160.

157. Davidson W. Software for inductively coupled plasma-mass spectrometry / W.Davidson, D.J.Douglas, C.Hall et al. // ICP Inf. Newslett. 1984. V. 9, № 11. P. 719-720.

158. Ediger R.D. Expert system concepts for the interpre-

tation of ICP-MS spectra / R.D.Ediger, R.Liversage, A.W.Born // ICP Inf Newslett. 1987. V.13, №14. P.215-216.

159. Diegor D. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry / D.Diegor, H.Longerich, T.Abrajano et al. // Anal. Chim. Acta. 2001. V.431. P.195-207.

160. Сапрыгин А.В. Методы моделирования и программное обеспечение для разработки ионно-оптических систем источников ионов масс-спектрометров / А.В.Сапрыгин, В.А.Калашников, Ю.Н.Залесов и др. // Аналитика и контроль. 2003. Т.7, № 4. С.367-379.

* * * * *

SCIEX ELAN 250: FEATURES, PROBLEMS AND THEIR DECISION
V. T. Surikov

The offered review is devoted to the twentieth anniversary of creation in 1983 first commercial quadrupole inductively coupled plasma mass-spectrometer. The basic features of this device, the met problems and their decision, found with the help ELAN 250 original technical and methodical innovations, expanding opportunities of the spectrometer and including in bases and history of a new analytical method are considered.
